

⑫ 公表特許公報(A)

平3-501034

⑬ 公表 平成3年(1991)3月7日

⑭ Int. Cl.

C 08 L 101/00
C 08 K 3/10
5/04

識別記号

KAC A

庁内整理番号

8016-4J

審査請求 未請求

予備審査請求 未請求

部門(区分) 3(3)

※

(全 13 頁)

⑮ 発明の名称 エラストマー、および炭酸塩化されていない金属含有錯体を含む組成物

⑯ 特 願 平1-508257

⑰ 出 願 平1(1989)7月27日

⑱ 翻訳文提出日 平2(1990)5月1日

⑲ 国際出願 PCT/US89/03254

⑳ 国際公開番号 WO90/02778

㉑ 国際公開日 平2(1990)3月22日

優先権主張 ㉒ 1988年9月2日 ㉓ 米国(US) ㉔ 240,161

㉕ 発 明 者 ゼイツ, ジェームズ ビー, アメリカ合衆国 オハイオ 44026 チェスターランド, ブルック
レイン ロード 7277㉖ 出 願 人 ザ ルブリゾル コーポレーション アメリカ合衆国 オハイオ 44092 ウィクリフ, レークランド
ヨシ ブールバード 29400

㉗ 代 理 人 弁理士 山本 秀策

㉘ 指 定 国 AT(広域特許), AU, BE(広域特許), BR, CH(広域特許), DE(広域特許), DK, FI, FR(広域特許), GB(広域特許), IT(広域特許), JP, LU(広域特許), NL(広域特許), NO, SE(広域特許)

最終頁に続く

請求の範囲

1. (A) エラストマー; および

(B) 次の (B-1) および (B-2) の、少なくとも1種の炭酸塩化されていない水和された金属含有錯体、を含む組成物:

(B-1) 少なくとも1種の金属含有試薬;

(B-2) 少なくとも1種の酸性有機試薬、またはそれらのエステルまたはアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩、(B-1)は、該酸性有機試薬、またはそれらのエステルまたはアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩に対し、化学量論的に過剰量で存在する。

2. 請求項1に記載の組成物であって、成分(A)は、約0.2重量%〜約10重量%の範囲の量で存在する。

3. 請求項1に記載の組成物であって、前記エラストマーはブロック共重合体を含有する。

4. 請求項1に記載の組成物であって、前記エラストマーは、熱可塑性エラストマーを含有する。

5. 請求項3に記載の組成物であって、前記エラストマーは、堅い領域と軟らかい領域とを含有する。

6. 請求項5に記載の組成物であって、前記堅い領域および軟らかい領域の両方は、単一の重合体分子中に存在する。

7. 請求項3に記載の組成物であって、前記エラストマーは、少なくとも3個の重合体ブロックを含有する。

8. 請求項1に記載の組成物であって、前記エラストマーは、實質的にオレフィン性不飽和のない重合体を含有する。

9. 請求項1に記載の組成物であって、前記金属は、アルカリ土類金属、アルミニウム、チタン、亜鉛、ホウ素、鉄およびケイ素からなる群の少なくとも1種の構成要素を含有する。

10. 請求項1に記載の組成物であって、成分(B-2)に対する金属の全当量比は、遊離酸として算出されるとき、少なくとも1:1である。

11. 請求項1に記載の組成物であって、成分(B-2)は、カルボン酸、スルホン酸、フェノール、5価リン含有酸、またはそれらのいずれかのエステルまたはアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩、またはそれらの混合物を含有する。

12. 請求項1に記載の組成物であって、(B)炭酸塩化されていない水和された金属含有錯体は、さらに、(B-2)のための有機媒体である酸性有機試薬(B-4)を含有する。

13. 請求項1に記載の組成物であって、(B-2)は親油性の酸性有機試薬である。

14. 請求項1に記載の組成物であって、前記組成物はハットメルト組成物である。

15. (A) エラストマー、および

(B) 次の (B-1)、(B-2) および (B-3) を含有する混合物を、約30℃を越える温度で加熱することにより調製される、炭酸塩化されていない水和されたオーバースチカ金属含有錯体の少なくとも一種、を含む組成物:

(B-1) 金属水酸化物、金属酸化物、水和された金属酸化物

特表平3-501034(2)

および金属アルコキシドからなる群から選択される、少なくとも1種の金属含有試薬；

(B-2)カルボン酸、スルホン酸、フェノール、炭素含有酸、5価の亜リン含有酸、またはそれらのいずれかのエステルまたはアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩、またはそれらの混合物を含有する、少なくとも1種の酸性有機試薬；

(B-3)必要に応じて、成分(B-1)の實質的な部分を、金属水酸化物または水和された金属酸化物に転化するための水；ここで、水が存在する場合には、存在する水の量は、金属酸化物として算出される成分(B-1)の實質的な部分を水和するのに、少なくとも充分な量である。

16. 請求項15に記載の組成物であって、成分(A)は、約0.2重量%〜約10重量%の範囲の量で存在する。

17. 請求項15に記載の組成物であって、前記エラストマーはブロック共重合体を含有する。

18. 請求項15に記載の組成物であって、前記エラストマーは熱可塑性エラストマーを含有する。

19. 請求項17に記載の組成物であって、前記エラストマーは、堅い領域と軟らかい領域とを含有する。

20. 請求項19に記載の組成物であって、前記堅い領域および軟らかい領域の間方は、単一の重合体分子中に存在する。

21. 請求項17に記載の組成物であって、前記エラストマーは、少なくとも3個の重合体ブロックを含有する。

22. 請求項15に記載の組成物であって、前記エラストマー

25. 請求項24に記載の組成物であって、前記エラストマーは、實質的にオレフィン性不飽和を有していない。

26. 請求項23に記載の組成物であって、前記エラストマーは、重合体スチレンブロックおよびコ(ポリエチレンーポリブチレン)ブロックを含有する。

27. 請求項15に記載の組成物であって、前記エラストマーは、(e)重合体イソプレンブロックおよび重合体イソブチレンブロックを含有するジエンーオレフィンエラストマーである。

28. 請求項15に記載の組成物であって、前記エラストマーは、實質的にオレフィン性不飽和を有しない重合体を含有する。

29. 請求項21に記載の組成物であって、前記重合体は水素添加されている。

30. 請求項15に記載の組成物であって、前記炭酸塩化されていない水和されたオーバーベース化金属含有錯体(B)は、さらに、(B-2)のための有機媒体である酸性有機試薬(B-4)を含有する。

31. 請求項15に記載の組成物であって、成分(B-2)に対する、前記混合物中の金属の全当量比は、遊離酸として算出される、とき、少なくとも3:1である。

32. 請求項15に記載の組成物であって、存在する水(B-3)の量は、金属含有試薬(B-1)の1モルあたり、約0.1〜約3モルである。

33. 請求項15に記載の組成物であって、(B-2)は、少なくと

(A)は、以下からなる群の少なくとも1種の構成要素を含有する；

(a)コポリエーテルーエステルエラストマー、

(b)オレフィンーエステルエラストマー、

(c)スチレン性エラストマー、

(d)オレフィン性共重合体エラストマー、

(e)ジエンーオレフィンエラストマー、

(f)コポリエステルエラストマー、

(g)ポリウレタンエラストマー、

(h)ポリエーテルエラストマー、

(i)ポリエステルーアミドエラストマー、

(j)オレフィンー無水マレイン酸エラストマー

(k)スチレンー無水マレイン酸エラストマー、および

(l)エラストマー(a)〜(k)の群の少なくとも1種の構成要素を含有する混合物エラストマー。

23. 請求項15に記載の組成物であって、前記エラストマーは、(c)スチレン性エラストマーを含有し、該スチレン性エラストマーは、重合体ジエンブロックまたは重合体低級オレフィンブロックにより分離される、重合体スチレンブロックまたは重合体 α -メチルスチレンブロックを含有するブロック共重合体である。

24. 請求項23に記載の組成物であって、前記エラストマーは、重合体スチレンブロックおよび重合体共役ジエンブロックを含有する。

も1種のアルキルベンゼンスルホン酸を含有する。

34. 請求項30に記載の組成物であって、(B-4)は、實質的に不活性で通常液状の有機希釈剤、結晶質ワックス、非結晶質ワックス、ワックス状アルコール混合物、および樹脂からなる群の1構成要素を含有する。

35. 請求項15に記載の組成物であって、前記金属含有試薬(B-1)中の金属は、アルカリ土類金属、アルミニウム、チタン、亜鉛、ホウ素、鉄およびケイ素からなる群の少なくとも1種の構成要素を含有する。

36. 請求項35に記載の組成物であって、前記金属含有試薬(B-1)中の金属は、アルカリ土類金属を包含する。

37. 請求項35に記載の組成物であって、前記アルカリ土類金属はマグネシウムである。

38. 請求項37に記載の組成物であって、(B-1)は、軽い酸化マグネシウムを含有する。

39. (A)熱可塑性エラストマー、および

(B)次の(B-1)、(B-2)、(B-3)および(B-4)を、40℃〜約120℃の範囲内の温度にて加熱することにより溶解される、炭酸塩化されていないオーバーベース化されたマグネシウム錯体の少なくとも一種、を含有するホットメルト組成物；

(B-1)酸化マグネシウム、

(B-2)アルキルベンゼンスルホン酸、

(B-3)水、

(B-4)少なくとも1種のワックス、鉱油およびワックス状

アルコール混合物を含有する混合物；

ここで、(B)に対する(A)の比は、(A)が約3重量%～約7重量%であり、そして(B)が約97重量%～約93重量%とされる；(B-2)に対する(B-1)の当量比は、(B-2)が遊離酸として算出されるとき、約5:1と約25:1の間であり、(B-1)に対する(B-3)の比は、約0.7:1と3.0:1の間であり、そして成分(B-2)に対する成分(B-4)の重量比は、少なくとも約0.5:1である。

40. 請求項1に記載の組成物で被覆された金属物品。

41. 請求項15に記載の組成物で被覆された金属物品。

42. 請求項39に記載の組成物で被覆された金属物品。

43. 金属表面の腐食を抑制するために、金属表面を被覆する方法であって、該方法は、保護されるべき該金属表面を、請求項1に記載の組成物を含有する液状のホットメルト組成物に浸すことを包含する。

44. 金属表面の腐食を抑制するために、金属表面を被覆する方法であって、該方法は、保護されるべき該金属表面を、請求項15に記載の組成物を含有する液状のホットメルト組成物に浸すことを包含する。

45. 金属表面の腐食を抑制するために、金属表面を被覆する方法であって、該方法は、保護されるべき該金属表面を、請求項39に記載の組成物を含有する液状のホットメルト組成物に浸すことを包含する。

46. 金属表面の腐食を抑制するために、金属表面を被覆する方法であって、該方法は、請求項1に記載の組成物を含有

する液状のホットメルト組成物を、該金属表面全面に一度に流すことを包含する。

47. 金属表面の腐食を抑制するために、金属表面を被覆する方法であって、該方法は、請求項15に記載の組成物を含有する液状のホットメルト組成物を、該金属表面全面に一度に流すことを包含する。

48. 金属表面の腐食を抑制するために、金属表面を被覆する方法であって、該方法は、請求項39に記載の組成物を含有する液状のホットメルト組成物を、該金属表面全面に一度に流すことを包含する。

明 細 書

発明の名称

エラストマー、および炭酸塩化されていない金属含有錯体を含む組成物

発明の技術分野

この発明は、エラストマー、および炭酸塩化されていない水和された金属含有錯体を含む組成物に関する。これらの組成物は、金属を腐食から保護するための被覆組成物として、特に有用である。金属表面の被覆方法、および被覆された金属表面もまた開示されている。

発明の背景

金属を腐食から保護するために、何年にもわたって、非常に多くの努力がなされている。自動車工業では、自動車の底部を保護するために、アスファルト質のマスタックスを含む下塗りが用いられる。しかし、このような被覆は、長期間にわたる十分な耐久性を有しない。それらの被覆は、十分に作用しない。硬化するとすぐに、そして年が経つにつれて、被覆にクラックが生じて、金属基板との接着性が失われ、金属が腐食環境に晒されるからである。

金属の外観を高め、および/または腐食に対する保護を得るために、金属に被覆するための非常に多くの他の組成物が、当該技術分野で公知である。金属を被覆するために有用な組成物の1つのタイプは、炭酸塩化されていないマグネシウム含有錯体を含むホットメルト被覆組成物である。マグネシウ

ム含有錯体、およびこれらの錯体を含む被覆組成物は、非常に多くの特許に記述され、特に、フォースベルグ(Forsberg)の特許、例えば、以下の米国特許に記述されている：

4,094,801

4,253,976

4,260,500

4,322,478

4,322,478および

再発行の32,233

1-4の原子価を有する金属の錯体および乾性油を含有する錆止め組成物は、米国特許No.3,925,087号に開示されている。

米国特許No.4,150,192号は、噴霧可能なホットメルト錆防止剤を開示している。この錆防止剤は、不揮発性の希釈油にて、スルホン酸カルシウムまたはスルホン酸マグネシウムを含む石油スルホン酸塩錯体を含有する。この錯体には、さらに、必要に応じて、炭酸カルシウムまたは炭酸マグネシウムおよび酸化ペトロラタム；微晶質のワックス；種々の無機金属含有物質からなる微粒子状充填剤；および炭化水素から誘導された熱可塑性樹脂（これは、炭素-炭素不飽和を含有する）が包含される。

ハギンス(Higgins)らは、米国特許No.4,128,578号にて、変性された非ニュートン性のコロイド状分散系を開示している。

この分散系は、少なくとも1種の金属含有の非ニュートン性コロイド状分散系、およびビニル芳香族モノマーと脂肪族共役ジエンとの水素添加ブロック共重合体の少なくとも1種の混合物を含む。

上記特許に記述の被覆の多くは、アスファルト質のマスチックスに由来の被覆と比較して、改良された性能を示す。しかしながら、それらの被覆は、しばしば、ある条件下では、現在のところ、耐久性があり長期にわたって長持ちする被覆を供し得ない。

耐久性の問題は、しばしば、室温にて、比較的軟らかい被覆物質を調製することにより、解決され得る。このような軟らかい被覆は、大気または腐食環境に晒される以外に乱されることがない状態のとき、一般に、かなり耐久性があり長持ちする。しかし、このような軟らかい被覆で塗装された部分を取り扱うとき、問題が生じる。このような軟らかい被覆は、機械的手段または手動手段による取扱いには耐えられない。このような被覆物質は、それが取り扱われるとき、乱雑でしばしば危険な環境を生じつつ、変質する傾向にあり、またはこの被覆物質と接触している機械装置の操作を妨害する。他の重大な問題には、被覆物質の損失があり、それにより、この被覆が被覆物から除去されるところではどこでも、被覆された金属に対する保護性が低下する。

取り扱い性が乏しいという問題は、結晶質ワックスのようなある種の物質を、ホットメルト防止組成物に加えること

エステルまたはアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩；ここで、(B-1)は、この酸性有機試薬に対して、化学量論的に過剰である。

この発明のさらなる実施態様では、この組成物はホットメルト組成物である。この発明の他の実施態様は、この発明の組成物を用いて金属物品を被覆する方法、および被覆された金属物品を包含する。

それゆえ、新規な組成物を提供することが、この発明の目的である。

他の目的は、新規なホットメルト組成物を提供することである。

さらなる目的は、この発明の組成物を用いて金属物品を被覆する方法を提供することにある。

さらに他の目的は、この発明の組成物で被覆された金属物品を提供することにある。

他の目的は、腐食から金属を保護するために、金属を被覆するのに有用な組成物を提供することにある。

さらに他の目的は、金属を腐食から保護するために、金属を被覆するのに有用なホットメルト組成物を提供することにある。この被覆は、被覆された金属物品が取り扱われるとき、容易に損傷したり変質しない。

さらなる目的は、金属を腐食から保護するべく、金属を被覆するために有用なホットメルト組成物を提供することにある。この被覆は、衝撃環境や摩擦環境に晒されるとき、クラ

特表平3-501034(4)

により、克服され得る。不都合なことに、取り扱い性の改良は、しばしば、他の必要な性質を犠牲にして、得られる。しばしば、そのようにして得られる硬い被覆は、過度の取り扱い性を示すものの、必要な耐久性を有しない。すなわち、このような物質で被覆された部分が、道路の破片に衝突するような鋭い衝撃に晒されるとき、または摩擦環境に晒されるとき、この被覆は、それに関連した被覆物質の消失を伴って、しばしばクラックを生じる。このような環境の例には、北方気候にて、通常の冬季環境に晒される自動車底部がある。このような条件下では、この自動車の底部は、水、雪、氷や静止摩擦を改良するために道路に適用される腐食物質などに晒される。

従って、良好な腐食防止性を示す被覆物質、かつ取り扱いの際に容易に損傷したり変質したりしない被覆物質を得ることが望まれる。この被覆物質は、衝撃環境や摩擦環境に晒されることに耐える十分な耐性を有する。

発明の要旨

本発明は、以下の(A)および(B)を含有する組成物を記述する：

(A) エラストマー；

(B) 次の(B-1)および(B-2)の、少なくとも1種の炭酸塩化されていない水和された金属含有錯体：

(B-1) 少なくとも1種の金属含有試薬；

(B-2) 少なくとも1種の酸性の有機試薬、またはそれらの

ック発生または接着力の低下に耐性がある。

さらなる目的は、金属物品に被覆されるべく用いられるとき、低温耐性や接着特性の改良されたホットメルト組成物を提供することにある。

他の目的は、腐食に対し保護された金属物品を提供することにある。

この発明の他の目的、利点および特徴は、以下でより完全に示すようにこの発明の詳細を読むことにより、当業者に明らかとなる。

より好ましい実施態様の詳細な説明

この上で述べたように、本発明は、以下の(A)および(B)を含有する組成物に関する：(A) エラストマー；(B) 以下の(B-1)および(B-2)の少なくとも1種の炭酸塩化されていない水和された金属含有錯体；(B-1) 少なくとも1種の金属含有試薬；(B-2) 少なくとも1種の酸性有機試薬、またはそれらのエステルまたはアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩；ここで、(B-1)は、この酸性有機試薬に対して、化学量論的に過剰である。

いくつかの用語がここで用いられる。この用語は、これ以下で定義される。用語“ヒドロカルビル”は、実質的なヒドロカルビル基（例えば、実質的なヒドロカルビルオキシなど）だけでなく、純粋なヒドロカルビル基を包含するべく、ここで用いられる。このような基はまた、“炭化水素”基として記述され得、そして文脈内が明らかに他を示していないなら、相互交換可能に用いられ得る。実質的にヒドロカルビルであ

るような基の記述は、それらが、非ヒドロカルビル置換基または非炭素原子（これらは、ここで記述のようなその使用に關連して、このような基のヒドロカルビルの特徴または性質に實質的な影響を与えない）を含有しないことを意味する。この発明の成分を含むヒドロカルビル基のヒドロカルビルの特徴または性質に實質的に影響を与えない置換基は、当業者に容易に明らかとなる。

用語“ヒドロカルビル”は、いずれの特定の構造または原子価も意味するつもりはない。それゆえ、例えば、“ヒドロカルビル”基は、アルキル、アルキレン、アリール、アラール、アルカールなどであり得る。ここで示される特定のヒドロカルビル基の性質は、当業者に明らかである。

用語“エラストマー”は、室温にて、その最初の長さの少なくとも2倍まで引き伸ばし得る物質であって、かつ引き伸ばした後、圧力を取り除くと、その力で短時間のうちにほぼ最初の長さまで戻るような物質であると定義される。

“熱可塑性”である物質は、熱に晒されたとき軟化する性質を有し、そして室温まで冷却したとき最初の状態まで戻るような物質として定義される。熱可塑性は、以下の点で熱硬化性と区別される。すなわち、熱硬化性物質は、加熱すると、固化するかまたは不可逆的に“固まる”。

ホットメルト物質は、加熱するとすぐに融解し、次いで冷却するとすぐに堅い粘性にまで固まるような固体である。これは、以下のような物質とは区別される。この物質とは、溶

媒中で存在し得、そして實質量の溶媒が蒸発するまで固化しないかまたは固まらないような物質である。

この発明の組成物を調製する際に有用ないくつかの成分だけでなく、この成分の調製の際に使用される反応物のいくつかは、油溶性または油分散性であると記述される。油溶性または油分散性とは、油中にて、所望濃度を得るのに有効な量が溶解され得、分散され得るかまたは懸濁され得ることを意味する。ふつうは、このことは、この物質が、油中にて、少なくとも約0.001重量%の範囲まで溶解され得ることを意味する。

他の用語は、この発明の詳細な説明の全体にわたって、必要に応じて定義される。

(A) エラストマー

この発明の組成物中で有用なエラストマーは、室温にて、その最初の長さの少なくとも2倍まで引き伸ばし得る物質であって、かつ引き伸ばした後、圧力を取り除くと、短時間のうちにほぼ最初の長さまで戻るような物質である。これは、“ゴム物質またはゴム様物質に関する用語辞典”の表題のASTMの特許技術公開番号184において、明らかな定義である。これは、試験物質のための米国協会により発行されている(1956)。これらのエラストマーには、天然ゴムおよび合成ゴムの一般的なクラスにはいる物質が包含される。

非常に多くのエラストマーが当該技術分野で公知である。これには、以下のものが包含される：アクリルエラストマー、

ジエンエラストマー（例えば、ポリイソブレン、クロロスルホン化ポリエチレン）、フッ素化エラストマー、天然ゴムおよび合成ゴム（例えば、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム、ネオブレン、ニトリルゴムおよびスチレン-ブタジエンゴム）、コポリエーテル-エステルエラストマー、オレフィン-エステルエラストマー、スチレン性エラストマー、オレフィン共重合体エラストマー、ジエン-オレフィンエラストマー、コポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、ポリエーテルエラストマー、ポリエステル-アミドエラストマー、オレフィン-無水マレイン酸エラストマー、スチレン-無水マレイン酸エラストマー、および混合物エラストマー（これは、上の群のエラストマーの少なくとも1種の構成要素に加えて、上で挙げた群の少なくとも1種の他の構成要素または他の重合体を含有する）、または他の混合物エラストマー（これは、混合物としてエラストマー的性質を示す重合体の配合物を含有する）。非常に多くの合成ゴムが当該技術分野で公知である。これには、以下の文献に記述のものが包含される：キルク-オズマーの“化学技術事典”，p.450-451，8巻，3版，ジョン・ウィレイおよびサンズ(1979)，およびG.G.ハウレー(Hawley)の“簡約化学事典”，p.403，10版，および非常に多くの他の出版物。これらの出版物の内容は、これらに含まれる関連した開示についてそこを参照することによってここに明らかに組み入れられる。

ブロック共重合体を含有するエラストマーは、特に有用で

ある。この発明の目的のためには、ブロック重合体は、以下のような高分子量重合体とされる：この重合体の分子は、化学組成物の交互部分から構成される。この交互部分は、異なる化学的性質を有する部分または低分子量の連結基により、分離されている。しばしば、このエラストマーは、少なくとも3個の重合体ブロックを含有する。より好ましいエラストマーは、スチレン性エラストマーを含有する。ここで、該スチレン性エラストマーは、重合体スチレンブロックまたは重合体 α -メチルスチレンブロック（これは、重合体ジエンブロックまたは重合体低級オレフィンブロックにより、分離される）を含有するブロック共重合体である。より好ましいスチレン性エラストマーは、重合体スチレンブロックおよび重合体共役ジエンブロックを含有するエラストマーである。他のより好ましいスチレン性エラストマーは、重合体スチレンブロックおよび共（ポリエチレン-ポリブチレン）ブロックを含有するエラストマーである。他のより好ましいエラストマーは、ジエン-オレフィンエラストマーを含有する。ここで、このエラストマーは、重合体イソブレンブロックおよび重合体イソプレンブロックを含有する。ここで、エラストマーが、實質的にオレフィン性不飽和を有しない重合体を含有するなら、特に好ましい。實質的にオレフィン性不飽和がないとは、この重合体が、オレフィン性不飽和結合として、5パーセントを越えない炭素-炭素結合、より好ましくは、1パーセントを越えない炭素-炭素結合を含有することを意

味する。好ましくは、このエラストマーは、オレフィン性不飽和を有しない。この発明のためには、芳香族不飽和（すなわち、例えば、ベンゼン環またはナフタレン環にて認められる不飽和）は、対象のオレフィン性不飽和ではない。オレフィン性不飽和を少なくすることが望ましいとき、これは、当該技術分野で公知の方法（例えば、水素添加触媒を使用する水素添加のような水素添加）により達成され得る。

特に好ましいエラストマーは、ブロック共重合体を含有するエラストマーである。ここで、このブロック共重合体は、堅い領域および軟らかい領域を含有する。この堅い領域および軟らかい領域は、一般に、単一の重合体分子にて起こる。しかしながら、重合体混合物から構成される“アロイ”は、公知であり、上で記述の重合体を持っているような性質を示す。基本的には、これらのより好ましいエラストマーは、トリブロック共重合体またはマルチブロック共重合体のいずれかの中で、または部分的に混和性の混合物の中で、軟らかいドメインと共に、堅いドメイン、ガラス質のドメインまたは結晶質のドメインを含有する。

このエラストマーが熱可塑性エラストマーを含有するとき、特に好ましい。熱可塑性エラストマーは、高温にて、軟化するが融解するが、冷却すると、最初の樹脂の物理的性質および化学的性質を回復するような重合体構造を有する。熱可塑性エラストマーは、熱可塑性樹脂の性質と、この上で定義のようなエラストマーの性質の、両方の性質を有する。すなわ

ち、通常の温度では、それらは、良好な弾性回復性を有して引き伸ばされ得る。それらは、高温にて軟化するので、ホットメルト組成物に有用である。冷却すると、それらは、最初の物理的性質を回復する。

熱可塑性エラストマーは、2つの相互に相溶性のない相（これらは、堅い分子セグメントを物理的な架橋として供し得るような特定の関係に、化学結合により共存する）から得られる物理的網状構造を有する。室温以下のガラス転移温度(T_g)を有する軟らかいセグメントは、室温以上の T_g を有する堅いセグメントのいずれかの末端に、化学的に結合される。この上で述べたように、熱可塑性エラストマーは、特に、以下のときに、この発明の組成物に特に有用である：すなわち、この発明の組成物が、手動または機械的のいずれかで容易に取り扱われ得るホットメルト被覆組成物としての使用が意図され、そしてこの被覆組成物が、特に低温にて、衝撃耐性および摩損耐性の改良を示すときである。非常に多くの熱可塑性エラストマーが公知である。例示の熱可塑性エラストマーには、以下のものが包含される：エチレン-酢酸ビニル共重合体（例えば、デュポン社の Elvax 210）、種々のスチレン性エラストマー（例えば、スチレン-ブタジエン、スチレン-イソブレン、スチレン-コ（エチレン-ブチレン）ブロック三元共重合体；これらは、例えば、シュル化学社から、Kraton[®]の商標で販売されている）、およびポリイソブレン-イソブチレン（例えば、ポリサル（Polysar）社から販売されている

Polysearbutyl 402)。

(以下余白)

(B)炭酸塩化されていない水和された金属含有錯体

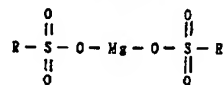
この発明で有用な水和された金属含有錯体(B)は、中性物質またはオーバーベース化された（この用語は、これ以下でより詳細に述べられる）物質であり得る。この錯体(B)は、塩、または配位錯体（これは、中心原子またはイオンと有機配位子とを含有する）であり得るか、またはこれ以下で記述のようなオーバーベース化錯体であり得る。好ましくは、それらはオーバーベース化錯体である。これらの物質は水和される；すなわち、それらは、金属錯体に組み入れられた水の分子を含有する。ふつうは、この水は、(B)中の、金属の一部または全てと会合して、存在する。

ここでの金属塩に適用される用語“中性の”および“正の”とは、有機酸の金属塩を示す。ここで、この酸は、化学量論量の金属塩基と反応に供される。

用語“オーバーベース化された”、“スーパーベース化された”および“ハイパーベース化された”とは、公知のクラスの金属含有物質に一般的技術用語である。オーバーベース化物質はまた、“錯体”、“金属錯体”、“高級金属含有塩”などとして示される。これらの用語の多くは、この明細書および添付の請求の範囲で交換可能に用いられ得る。オーバーベース化物質は、金属および金属と反応に供される特定の有機化合物（例えば、カルボン酸またはスルホン酸）の化学量論量に従って存在する金属含量より過剰の金属含量により、特徴づけられる。それゆえ、1価スルホン酸



が、塩基性金属化合物（例えば、酸化マグネシウム）で中和されるなら、生成する“正の”金属塩は、酸の各当量に対し、1当量のマグネシウムを含有する。すなわち、



しかしながら、当該技術分野で公知のように、化学量論量以上の金属を含有する生成物が得られるような、種々の工程が利用可能である。これらの生成物は、ここで、オーバーベース化合物として示される。これらの方法に従って、酸またはそれらのアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩は、金属塩基と反応に供され得る。この生成物は、酸を中和するのに必要な金属量より過剰の金属量（例えば、正塩にて存在する金属の4.5倍；これは、1.5当量過剰の金属である）を含有する。実際の化学量論的に過剰な金属の量は、かなり変えられ得、例えば、反応、工程の条件などに依存して、約0.1当量～約30当量またはそれ以上とされ得る。この発明の組成物に有用なオーバーベース化合物は、一般に、オーバーベース化される物質の各当量あたり、約1.5当量～約40当量またはそれ以上の金属を含有する。

金属含有試薬(B-1)は、成分(B-2)と反応に供されるとき、これ以下で記述のように、以下でより詳細に記述の反応条件を受けるとき、炭酸塩化されていない水和された金属含有錯体を提供するような試薬から選択される。試薬(B-1)には、アルカリ土類金属、アルミニウム、チタン、亜鉛および鉄の、酸化物、水和された酸化物、水酸化物、アルコキシドおよびハロゲン化物が包含される。ホウ素の反応種（例えば、ホウ酸(H_3BO_3)および B_2O_3 など）、およびケイ素の反応種（例えば、 SiCl_4 ）もまた、有用であると考慮され、そしてこの発明のための“金属含有試薬”と考えられる。より好ましい金属含有試薬は、アルカリ土類金属を含有する試薬である。マグネシウムを含有する試薬が最も好ましい。

この発明で用いられる炭酸塩化されていない水和されたオーバーベース化金属含有錯体を形成するように、成分(B-1)は、成分(B-2)と反応に供されることが重要である。このような試薬は、当業者に明らかである。この必要条件を例示するために、特定の例として、酸化マグネシウムが考慮され得る。酸化マグネシウムは、不活性の（燃えて効力を失った）形態、そして水和可能な“反応性の”形態で存在し、また“軽い”酸化マグネシウムとして公知である。後者は、この発明にて有用なものである。“反応性の”形態物と、“燃えて効力を失った”形態物の少量との混合物もまた、用いられ得る。水和された金属酸化物は、この発明のためには、金属水酸化物に転化するのに必要な量以下の量で、水と会合している金属酸

物である。本明細書および請求の範囲で、用語“オーバーベース化された”とは、化学量論的に過剰な金属を含有する物質を示すべく用いられる。従って、この用語は、上で論じたように、当該技術分野において、オーバーベース化された、スーパーベース化された、ハイパーベース化されたなどとして示される物質を包含する。

専門用語“金属比”は、従来技術およびここにおいて、以下の比を示すべく用いられる：この比は、2つの反応物の公知の化学反応性および化学量論に従って、オーバーベース化され得る有機物質（例えば、スルホン酸、カルボン酸またはリン酸またはフェノール）と金属含有反応物（例えば、水酸化物、酸化バリウムなど）との間の反応が生じると予想される生成物中における金属の化学当量に対する、オーバーベース化合物（例えば、スルホン酸金属、カルボン酸金属、リン酸金属またはフェノール金属塩）中の金属の全化学当量の比である。それゆえ、上で論じた正のスルホン酸マグネシウムでは、この金属比は1である。オーバーベース化スルホン酸塩では、この金属比は4.5である。明らかに、オーバーベース化され得る物質の中に、金属と反応に供され得る1つ以上の化合物が存在するなら、この生成物の“金属比”は、オーバーベース化生成物中の金属の当量数が、示される単一の成分またはこのような全成分の組合せについて存在すると予想される当量数と比較になるかどうかによって依存する。

(B-1) 金属含有試薬

化合物である。定義されるように、“水和された金属酸化物”は、金属酸化物と金属水酸化物との種々の割合の混合物であり得る。その正確な化学的性質は、この発明に重要ではない。典型的には、“水和された金属酸化物”中に存在する水の量は、この酸化物1モルあたり、少なくとも約0.7モルである。

金属アルコキシド、特に、低級アルコキシド（すなわち、アルキル基が、7個またはそれ以下の炭素原子を含有するようなアルコキシド）は、この発明の目的では、金属酸化物および金属水酸化物と等価である；それらは、この後で記述の条件下にて、水により、金属水酸化物まで加水分解される。

成分(B-1)の当量は、その分子量を金属の原子価で割った値である。例えば、酸化マグネシウムの当量は、マグネシウムが2価の元素であるので、その分子量の半分である。

(B-2) 酸性の有機試薬またはそれらのエステルまたは塩

反応物(B-2)は、少なくとも1種の酸性の有機試薬、またはそれらのエステルまたはアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩である。

この金属塩は、ふつうは、種々の有機酸性化合物（例えば、リン含有酸、チオリン含有酸、イオウ含有酸、カルボン酸、チオカルボン酸、フェノールなど）の中性の金属塩である。このような酸、およびそれから調製される塩は、この後で、そして米国再発行特許No. 32,235号に、より詳細に記述され、その内容は、ここに包含される。種々の有機酸の中性金属塩の調製は、当該技術分野で公知であり、多くの中性金属塩が

市販されている。例には、マホガニースルホン酸の中性のマグネシウム塩およびカルシウム塩、中性のナフテン酸ナトリウムおよびカルシウム、およびジアルキル置換ナフテン酸塩などが包含される。

反応物(B-2)はまた、有機酸性化合物であり得る。適当な酸性化合物のうちには、カルボン酸およびスルホン酸がある。これらの酸には、オーバーベース化されやすいとして公知の酸が多く、特に、以下の非常に多くの米国特許に開示の酸の多くが包含される：米国特許No. 2, 818, 904号；2, 895, 910号；3, 312, 818号；3, 746, 843号；3, 794, 533号；3, 629, 109号、および上記再発行特許No. 32, 235号。これらの特許の内容は、適当な酸性試薬の開示に関して、ここに示されている。リン含有酸もまた、成分(B-2)として有用である。このようなリン含有酸には、3価および5価の酸(例えば、オルガノリン酸、ホスホン酸またはホスフィン酸、またはそれらのいずれかのチオ類似物)が包含される。有用なリン含有酸は、上記の米国再発行特許No. 32, 235号に記載され、その内容は、このことに関する関連した開示について、ここに明白に示されている。

先に記述の酸のエステルもまた、成分(B-2)として有用である。この適当なエステルには、1価アルコールとのエステルおよび多価アルコールとのエステルが包含される。エステルが成分(B-2)として用いられるとき、それは、成分(B-1)および水との反応中に、遊離酸の金属塩に転化される。有用なエステルは、米国再発行特許No. 32, 235号に記載されている。

合し、そして得られた混合物を、約30℃以上の温度(しばしば、40℃から約120℃の範囲の温度)にて加熱することにより、調製される。第3の成分(B-3)である水は、成分(B-1)の本質的な部分を、金属水酸化物または水和された金属酸化物に転化するために、必要に応じて存在させる。もし水があれば、存在する水の量は、金属酸化物として計算される成分(B-1)の実質的な割合を水和するのに、少なくとも充分とされる量である。大ていの場合には、反応混合物中に水が存在する必要がある。水が存在するとき、この水は、この金属含有錯体の全調製期間中にこの混合物に残留していること、およびそれらの最高温度が、適当に調整されるべきことが重要である。この水は、液状状態または蒸気状態、すなわち、液状の水または水蒸気として存在し得る。この金属含有錯体を調製する際に、反応温度は、一般に、約30℃からいずれかの反応物の分解温度までの範囲とされる。この反応が大気圧中で行われるとき、調製は、好都合には、30℃と125℃との間の範囲の温度で行われることが、一般に、見いだされている。これより高い温度では、ふつうは、大気圧以上の圧力が必要である。多くの場合には、最高温度は100℃が適当である。

成分(B)はまた、追加の成分(B-4)を含有し得る。成分(B-4)として有用な物質には、実質的に不活性で通常液状の有機希釈剤が包含される。ここで用いられる用語“実質的に不活性”は、この希釈剤が、以下の条件にて、化学的または物理的変化に対し不活性であることを意味するものである：この

反応物(B-2)として用いるための、より好ましい化合物は、上記のスルホン酸およびカルボン酸であり、特に約300-500の当量を有するものである。大ていの場合には、スルホン酸が用いられ、特に好ましくは、アルキル芳香族スルホン酸が示され、より特定すると、アルキルベンゼンスルホン酸が示される。

上記化合物の混合物は、この発明での使用が考慮される。アルキルベンゼンスルホン酸と、脂肪酸およびカルボン酸(これは、ペトロラタムのような炭化水素の酸化により形成される)との金属錯体の混合物は、特に好ましい。従って、種々の反応物の混合物もまた、この発明の組成物に有用な混合物を調製する際に用いられ得る。

成分(B)のより好ましい特性は、それが親油性であることである。このことは、成分(B)が、油または類似の非極性有機液体(例えば、ヘキサン、ストグード(Stoddard)溶媒、トルエンなど)中にて、溶解性であるか、または(ここで定義されるように)少なくとも安定に分散可能であることを意味する。成分(B)は油溶性でなくてもいいものの、この発明のために、それは、好ましくは、油溶性とされる。同様に、反応物(B-2)は油溶性でなくてもよい。油溶性のスルホン酸およびカルボン酸およびリン酸、およびそれらの塩およびエステルは、この発明のためにより好ましい。

炭酸塩化されていない水和された金属含有錯体(B)の調製

この発明の金属含有錯体は、この上で記述の成分を単に混

条件では、この希釈剤は、その意図する使用状況にて、この金属含有錯体の調製、保存、混合および/または機能化に不利な方法では、著しく障害のないように用いられる。例えば、希釈剤が少ないと、反応が最小となったり、劣化を受ける。このような最小の反応や劣化は、技術的には認められるものの、当該技術分野の通常の技術を持つ現場労働者が、意図する目的に沿ってこの発明を行い使用することを躊躇させるほどひどくはない。

(以下余白)

成分(B-4)はまた、結晶質ワックスおよび非結晶質ワックスを含有する固体物質とされ得る。このような固体物質には、部分的には、炭化水素ワックスが包含される。この炭化水素ワックスには、天然の炭化水素ワックス（例えば、ペトロラタム、パラフィンワックスおよびオレフィンワックス）および合成の炭化水素ワックス（例えば、ポリエチレンおよび他のポリオレフィン）が包含される。他のワックス物質（例えば、C₂₀-40脂肪族アルコールのようなワックス状アルコール）の使用もまた、考慮される。エラストマー(A)以外の樹脂もまた、使用され得る。

成分(B-4)もまた、上の成分のいずれかの混合物を含有し得る。成分(B-4)は、個々の反応物から成分(B)を形成する際に、成分(B)に混合され得るか、または成分(B)をすでに形成した後に加えられ得る。他の実施態様では、成分(B-4)は、成分(A)および成分(B)を配合するときに、別の成分として加えられ得る。多くの場合、成分(B-4)は、成分(B)の調製中に、反応物(B-2)に対する希釈剤、有機媒体または可溶化剤として供される。この場合には、金属含有錯体(B)の調製温度は、成分(B-4)の性質により、ある範囲まで制御され得る。すなわち、成分(B-4)が低沸点物質（例えば、ナフサ、ヘキサンなど）なら、この反応温度は、通常、上で述べた範囲の下限の方に向けられる傾向にある。成分(B-4)が、室温にて、完全にまたは主として固体であるとき、この温度は、ある程度高くされてもよい（例えば、約95℃-150℃）。

ングさせることにより、または等価の方法により、不溶性物質が除去され得る。

鉱油中で用いるために、金属錯体を清澄にする他の方法（この方法は、水酸化アンモニウムの存在下での、この錯体の調製に加えて、またはそれに代えて使用され得る）には、錯体の調製後に、水、または酸性試薬または塩基性試薬を加えることである。この酸性試薬または塩基性試薬は、有機または無機とされ得る；適当な試薬には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、トリエタノールアミン、溜石酸およびクエン酸が包含される。水または酸性試薬または塩基性試薬の量は、一般に、このマグネシウム金属錯体系の約10重量%以下である。

この発明の金属錯体の分子構造は、未知であり、この発明の重要な局面ではない。このマグネシウム錯体は、一般に、最も好都合には、それらの調製方法によって定義される。

以下の実施例は、この発明の炭酸塩化されていない水和された金属含有錯体の調製を例示している。

実施例 1

酸化マグネシウム135部、およびアルキルベンゼンスルホン酸（これは、約385の当量を有し、そして約24%の未スルホン化アルキルベンゼンを含有する）の600部の混合物を調製する。混合中に発熱反応が起こり、温度が57℃まで上昇する。この混合物を1.5時間攪拌し、次いで、水30部を加える。95℃にて1時間加熱すると9.07%のマグネシウムを含有する堅いゲル

種々の成分を加える順序は重要ではない。まず最初に、成分(B-1)と(B-2)、そして成分(B-4)（もし、用いられるなら）を配合し、続いて、成分(B-3)の水を一度にまたは少しずつ増やして加えることが、しばしば好都合である。比較的少量割合の成分(B-1)（例えば、全量の約5-10%）を含有する最初の混合物を調製し、そして水が用いられるとき、典型的には、水の添加中または添加後に、後の段階でその残りを加えることが、また、好都合であると思われている。この水和反応は、しばしば発熱的である。従って、水は、ふつうは、一定期間にわたって、反応物B-1およびB-2に加えられる。

この発明の金属含有錯体は、ここで記述のように調製されるとき、しばしば、好都合には、グリース形状またはゲル形状の濃縮された組成物（すなわち、粘性液体または不均一分散）として得られる。成分(B-4)が主として固体のとき、“ホットメルト”物質が得られる。

鉱油またはその類似物中で均一な溶液または分散を形成することが可能なものの、比較的多量の金属を混合するためにしばしば有利な方法は、水酸化アンモニウムの存在下で、錯体を調製することである。この水酸化アンモニウムは、アンモニア、および成分(B-3)として存在する水から調製され得る。必要とされる水酸化アンモニウムの量は、少量であり、一般に、存在する水を基準にして約10重量%を超えない。次いで、非極性の揮発性有機液体（例えば、ヘキサンまたはナフサ）で希釈し、遠心分離にかけ、そして揮発性液体をストリップ

ゲルとして、所望の酸化マグネシウムスルホン酸塩錯体が得られる。

実施例 2

ストグード(Stoddard)溶媒478部、鉱油244部、およびアルキルベンゼンスルホン酸（これは、約430の当量を有し、そして約22%の非スルホン化アルキルベンゼンを含有する）308部の溶液に対し、酸化マグネシウム600部を加える。水381部を加え、そしてこの混合物を還流状態で15分間加熱する。次いで、これを室温まで冷却すると、ゲル形状にて、所望の酸化マグネシウムスルホン酸塩錯体が得られる。

実施例 3

実施例 1 のアルキルベンゼンスルホン酸204部、鉱油88部、およびストグード溶媒515部の混合物を調製し、そして酸化マグネシウム320部を加え、続いて、水420部を加える。この混合物を、ゲル化が起こるまで、攪拌しながら95-100℃で加熱する。過剰の水（約300部）を共沸蒸留により除去すると、所望の酸化マグネシウムスルホン酸塩ゲルが生じる。

実施例 4

水1106部、酸化マグネシウム54部、実施例 2 のアルキルベンゼンスルホン酸428部、鉱油495部、およびストグード溶媒836部の混合物を調製する。次いで、追加の酸化マグネシウム781部を加え、そしてこの混合物を52-55℃までゆっくりと加熱する。次いで、テトラプロベニルコハク酸30部、および黒色顔料37部を加える。スクリーニングし冷却すると、所望の

組成物（これは、酸化マグネシウムスルホン酸塩ゲルを含む）が得られる。

実施例 5

実施例 1 のアルキルベンゼンスルホン酸 800 部、および酸化マグネシウム 225 部の混合物を調製し、そして 60-65℃ にて 2 時間加熱する。次いで、1 時間にわたり、30% 水酸化アンモニウム 10 部および水 75 部の溶液を加える。この混合物を、60-65℃ にて 3 時間加熱し、次いで、追加の 30% 水酸化アンモニウム 10 部を 5 分間にわたって加える。60-65℃ にてさらに 2 時間加熱し、そして冷却すると、こげ茶色のゲルとして、所望の酸化マグネシウムスルホン酸塩錯体が得られる。

実施例 1 の方法に従い、そして酸化マグネシウムを当量の金属含有試薬 (B-1) で置き換えて、別の炭酸塩化されていない水和された金属含有錯体を得る。例示の試薬 (B-1) は、以下の表で示される：

(以下余白)

実施例

試薬 (B-1)

6	Fe_2O_3
7	Cu_2O
8	CaO
9	ZnO
10	$\text{Al}(\text{OH})_3$

実施例 11

実施例 1 のアルキルベンゼンスルホン酸と、当量の水酸化ナトリウムとを反応させ、次いで、得られた生成物を乾燥させることにより、中性のスルホン酸ナトリウムを調製する。このスルホン酸ナトリウムに対し、攪拌しながら、 SiCl_4 の当量を一滴ずつ加える。このシリコン含有組成物を、冷水で洗浄することにより、精製する。

実施例 12

攪拌機、温度モニター、加熱手段および冷却手段を備えた反応器に、パラフィンワックス (R1635)、これは、ムーアおよびムンガー販売 (Moore & Munger Marketing)、サルニア (Sarnia)、オンタリオ、カナダ、により販売されている) 85 部、線状および分枝状の C_{26-32} アルコールおよび C_{24-28} 炭化水素 (EPAL C_{28} アルコール、エチル社製) の混合物の 18 部、高溶解性の合成ワックス（これは、150 の平均分子量を有する直鎖の飽和炭化水素の混合物からなる；H-1 パラフリント (Parafflint)、ムーアおよびムンガー (Moore & Munger) 社) の 83 部、重合した混合オレフィンに由来の熱可塑性樹脂（これ

は、75-85 の間の分子量を有する；Super Sta-Tac 100、ライチールド (Reichold) 化学社) 44 部、カーボンブラック 7.0 部、立体障害のあるフェノール (チパーガイギー社) 3.5 部、および鉱油 25 部を充填する。このパッチを、上の成分を添加している間に、95-99℃ にて維持する。反応工程の始めから終わりまで、窒素ブランケットを維持する。酸化マグネシウム 15 部を加え、次いで、0.25 時間混合し、続いて、アルキルベンゼンスルホン酸の混合物 49 部を加える。このパッチを、95℃ にて 0.5 時間混合し、続いて、酸化マグネシウム 132 部を添加して、さらに 1 時間混合する。表面下から、水 27 部を 1 時間にわたり加える。この反応は発熱的であり、95-99℃ に維持するべく冷却する必要がある。次いで、アルキルベンゼンスルホン酸の混合物 126 部を加え、この物質を 0.5 時間混合し、続いて、表面下から、水 23 部を 1.0 時間にわたり加える。この反応は、わずかに発熱的である。このパッチを 1 時間混合し、次いで、割合を増して窒素を吹き込み、乾燥する。残留物をろ過する。このろ液は、所望生成物である。

実施例 13

反応容器に、“Epal 20+”（これは、主として、 C_{29-32} の線状および分枝状脂肪族アルコールからなり、エチル社から入手される固体混合物である）83 部、“Factovax R-143”（これは、スタンダードオイル社 (オハイオ州) から入手されるパラフィンワックスであり、約 62℃ の融点を有する）83 部、および “Bareco Polywax 655”（これは、ペトロライト (Petroli-

e) 社により製造されたポリエチレン合成ワックスであり、約 102℃ の融点を有する）83 部を充填する。この混合物を融解し、そして酸化マグネシウム 21 部を加える。この混合物を 96-99℃ でかき混ぜて、実施例 2 のアルキルベンゼンスルホン酸 235 部を加える。スルホン酸の添加に続いて、96-99℃ にて、追加の酸化マグネシウム 185 部を加える。この温度にて 2 時間混合を続け、次いで、99-102℃ で 2.5 時間にわたり、水 69 部を加える。96-99℃ にて、追加のアルキルベンゼンスルホン酸 76 部を加え、そして 1.5 時間にわたって混合を続ける。混合後、この混合物を、3 時間で 143-149℃ まで加熱し、そして、蒸留により揮発成分を除去するべく、窒素を吹き込む。この残留物は、所望の固体状酸化マグネシウムスルホン酸塩錯体である。

エラストマー、および炭酸塩化されていない水和された金属含有錯体を含む組成物の調製

本発明の組成物は、標準的な混合方法を用いて、調製される。このエラストマー (A) を成分 (B) と混合する特定の方法は、この発明の重要な特徴ではない。例えば、成分 (B) は液体または半液体（すなわち、ゲル）なので、それは、成分 (A) の媒体として用いられ得る。成分 (A) は、一般に、室温にて固体である。しかしながら、それは、成分 (B-1) として記述の物質のいずれかを含んで、溶媒または他の希釈剤に溶解されるか分散され、半固体物質または液状物質を形成する。このような半固体物質または液状物質は、成分 (B) と容易に混合される。選択的には、成分 (A) は、固体形状で用いられ得る。このよう

な場合、それは、断片形状またはくず状で用いられるのが最も好都合であり、そして一定期間にわたり、攪拌しながら、必要に応じて加熱して、成分(B)に直接加えることにより、均一な(homogeneous)混合物、または一様で不均一な(uniform heterogeneous)混合物が調製される。

成分(A)が熱可塑性のエラストマーのとき、この成分は、この熱可塑性樹脂が融解され溶液に溶解されるまで、加熱し攪拌しつつ、共に混合される。典型的には、約120℃～約150℃に加熱し、次いで、この温度で1-2時間維持することが、均一な混合物を製造するのに充分である。

この発明の組成物は、金属(例えば、第1鉄金属、亜鉛メッキされた第1鉄金属、アルミニウムまたはマグネシウム)の表面に対する耐腐食性の被覆として、特に、自動車の車体に対する下塗りの性質に関し、例えば、車体フレームなどの構造部分に対する被覆として、有用である。それらは、それ自体単独で、耐腐食性の被覆で有用であると知られている他の塩基性スルホン酸金属などと組み合わせ、および/またはこのような耐腐食性の被覆に対する公知の助剤(例えば、酸性リン酸エステル、樹脂、およびワックス)と組み合わせ、使用され得る。適当な樹脂およびワックスの多くは、成分(B-4)に関連してこの上で記述のものと同じである。それらは、種々の量で、塗布された基材に混合され得るが、一般に、この被覆組成物の少量を含有し得る。米国特許No. 3,453,124号および3,671,072号の内容は、この発明の組成物と組み合わせ

て有用な塩基性組成物および助剤の開示に関し、ここに示されている。

ここで述べたように、この上で記述の成分(B-4)のような他の比較的の不活性な成分が用いられるとき、それらの成分は、成分(B)の一部として混合され得るか、または、例えば、成分(B)のための希釈剤として存在し得る。しばしば、それらは、追加成分として、成分(A)および(B)の混合物に混合される。この助剤が、反応性物質(例えば、酸性のリン酸エステル)のとき、この助剤は、成分(A)および(B)と共に、別の成分として好都合に加えらる。

この発明の組成物に使用される成分(A)および(B)の相対量は、それらが金属を被覆するのに用いられるとき、良好な取り扱い性を有し、そして摩耗や衝撃に対する良好な耐性を有する被覆を提供するような組成物を調製するのに充分とされる。一般に、成分(A)は、全組成物の約0.25重量%～約25重量%、しばしば、約10重量%まで、より多くの場合、約4重量%～約7重量%で用いられる。25重量%以上の成分(A)は用いられ得るが、通常、このような多量の成分を使用しても、著しい効果は得られない。組成物の収支には、成分(B)、および存在し得る他の成分が含まれる。他の成分が存在するとき、成分(B)は、しばしば、全組成物の約10重量%～約70重量%、多くの場合、約20重量%～約40重量%の範囲の量で存在する。この上で述べたように、ワックスのような他の成分は、性能を向上させるために、この発明の組成物と共に用いられる。

以下の実施例は、この発明の組成物を例示する。

実施例A

実施例12の組成物830部、合成の高融解性ワックス(これは、約750の平均分子量を有する、飽和の直鎖炭化水素の混合物である：Parafint H-1、ムーアおよびムンガー販売(Moore & Munger Marketing))の180部、およびElvax[®] 210(これは、エチレンおよび酢酸ビニルの共重合体である熱可塑性エラストマーである：28重量%は酢酸ビニル)の90部を120～150℃で1時間混合することにより、ホットメルト被覆組成物が調製される。Elvax[®] 210は、デュポン社から入手される。この混合物に対し、追加のParafint H-1の100部を混合する。

実施例B

ステンレス鋼製のピーカーに対し、実施例12の組成物1916部を加える。この物質を120℃まで加熱した後、混合油750部を加える。これら成分を混合し、続いて、混合しつつ、2時間にわたって、Parafint H-1ワックスの1250部を加える。この混合物に対し、Kraton[®] G1652(これは、ポリスチレン末端ブロックと、ポリ(エチレン-ブチレン)中間ブロックとのトリブロック共重合体である：シェル化学社から販売されている)280部を、15分間にわたって加える。添加中に、温度を130℃まで上げ、そして添加が完了した後、0.5時間にわたって143℃まで上げる。この混合物を、143℃にて0.5時間維持する。次いで、この物質を、使用に供するまで冷却する。

実施例C

実施例12の組成物460部、Parafint H-1ワックスの300部、および混合油180部の充填物を、混合しつつ、0.3時間にわたって、108℃まで、次いで、130℃まで加熱する。この混合物に対し、0.7時間にわたって、Kraton G1726X(これは、シェル化学社により入手される熱可塑性エラストマーである)60部を加える。Kraton G1726Xは、主として、スチレン-ブチレンジブロック共重合体である。この混合物を、加熱しつつ、140℃にて1.25時間攪拌して、均一混合物を調製する。この混合物926部に対し、140℃にて、Kraton G1726X重合体の55部を加える。この物質を、140℃にて1.25時間混合して、均一組成物を調製する。この混合物は、約12重量%の重合体を含有する所望生成物である。

実施例D

攪拌機、サーモウェル、バレット(Barrett)トラップ、および冷却器を備えた反応器に、MgOの19部、Parafint H-1ワックスの709部、R3635パラフィンワックスの141部、EPAL 20+の131部、鉱油380部、カーボンブラック20部、およびIrganox 1010(これは、チバガイギー社から入手されるヒンダードフェノール酸化防止剤である)の10部を充填する。この物質を98℃まで加熱し、続いて、アルキルベンゼンスルホン酸230部を添加する。この物質を、99℃にて0.5時間加熱し攪拌する。MgOの174部を添加し、次いで、この物質を、さらに0.5時間加熱する。98-100℃にて、1時間にわたり、水64部を滴下して加える。この混合物を、99℃にて1時間加熱し、次いで、2、

2時間にわたり138℃まで、1分間あたり2立方フィートの割合で窒素を吹き込むことにより、ストリップングする。この混合物を、次いで、138℃にて0.75時間加熱する。全体で23.4グラムの水を集める。温度を127℃に調整し、そしてKraton G1652の166部を加える。この物質を、143℃まで加熱し、そして固形物が溶解するまで、143-146℃で0.75時間維持する。この混合物が生成物である。

実施例E

オーバーベース化されゲル化された非ニュートン性のスルホン酸カルシウム444部（例えば、これは、クイン(Quinn)の米国特許No.4,591,612号に記述されている：これは、約10重量%のカルシウムを含有し、そして281℃にて、ASTM-34による針入値280を有する）と、鉱油1376部との混合物を調製する。この物質を、中程度の粗さの顔料フィルターに注ぐ。1.5リットルのステンレス鋼型ピーカーに対し、実施例12の方法と実質的に同様の様式で調製された生成物の435部、および上で記述のような油でゲル化されたスルホン酸カルシウム混合物の205部を充填する。この物質を99℃にて混合し、次いで、Parafflint H-1の200部、およびMultivax W145A (Witco社)の100部を加えて、温度を121℃まで上げる。Kraton G1652 (60部)を加え、温度を143℃まで上げ、次いで、固形分が溶解するまで、143-141℃にて0.5時間維持する。得られた混合物は生成物である。

腐食防止のために、この発明の組成物は、必要に応じて加

熱しつつ（固体組成物を液化するために）、通常の方法（例えば、ブラッシング、スプレー、浸漬塗布、フローコーティング、ローラー塗布など）により、金属表面に塗布され得る。濃縮化された組成物の粘度は、必要に応じて、実質的に不活性で通常液状の有機希釈剤（例えば、この上で開示の希釈剤）を加えることにより、選択される特定の塗布方法に応じて調整され得る。被覆された金属表面は、次いで、空気に晒すことにより、または焼き付けにより、乾燥され得る。しかし、乾燥は、しばしば、別の乾燥工程なしで行われる。この被覆組成物が、金属表面に直接塗装するのに適当な粘度を有するとき、典型的には、No.1またはNo.2グリースの粘稠性であれば、溶媒は用いられず、続く乾燥工程は必要とされない。より多くの粘性のあるグリースが希釈され得、より粘性の低いグリースが生成する。このグリースは、先に述べたように、塗装に適当である。フィルム厚は重要ではないものの、下塗りの場合には、1平方フィートの表面あたり、約50-2000 mgの被覆が、そしてフレイムや他の構造部材を被覆する場合には、1平方フィートの表面あたり、約10,000 mgの被覆が、十分な保護を得るのに、ふつうは適当とされる。もし望むなら、より厚い被覆が用いられ得る。しかし、それらは、通常、それ以上の保護にはほとんど寄与しない。

この発明の組成物の性能は、認められている工業標準（例えば、ゼネラルモータース社の物質仕様9985404号；これは、“化合物、腐食予防、ホットメルト、ブラック”の表題であ

る）により、評価される。この標準および他の標準は、必要な特性（例えば、色、密度、熱安定性、硬度(ASTM D1321)、グレーブロメーター(Gravelometer)性能(SAE J400)などを記述している。

この発明は、非常に多くの特定の実施態様と共に記述されるものの、この発明の精神や範囲をはずれることなく、他の変形や修正（これらは、添付の請求の範囲に特に示される）がなされ得ることは明らかである。

国際調査報告

International Application No. PCT/US 89/03254	
1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (In accordance with the International Patent Classification, see the International Patent Classification, 1979, 1984, 1988, 1992, 1996, 2000, 2006, 2012, 2018, 2024, 2030, 2036, 2042, 2048, 2054, 2060, 2066, 2072, 2078, 2084, 2090, 2096, 2102, 2108, 2114, 2120, 2126, 2132, 2138, 2144, 2150, 2156, 2162, 2168, 2174, 2180, 2186, 2192, 2198, 2204, 2210, 2216, 2222, 2228, 2234, 2240, 2246, 2252, 2258, 2264, 2270, 2276, 2282, 2288, 2294, 2300, 2306, 2312, 2318, 2324, 2330, 2336, 2342, 2348, 2354, 2360, 2366, 2372, 2378, 2384, 2390, 2396, 2402, 2408, 2414, 2420, 2426, 2432, 2438, 2444, 2450, 2456, 2462, 2468, 2474, 2480, 2486, 2492, 2498, 2504, 2510, 2516, 2522, 2528, 2534, 2540, 2546, 2552, 2558, 2564, 2570, 2576, 2582, 2588, 2594, 2600, 2606, 2612, 2618, 2624, 2630, 2636, 2642, 2648, 2654, 2660, 2666, 2672, 2678, 2684, 2690, 2696, 2702, 2708, 2714, 2720, 2726, 2732, 2738, 2744, 2750, 2756, 2762, 2768, 2774, 2780, 2786, 2792, 2798, 2804, 2810, 2816, 2822, 2828, 2834, 2840, 2846, 2852, 2858, 2864, 2870, 2876, 2882, 2888, 2894, 2900, 2906, 2912, 2918, 2924, 2930, 2936, 2942, 2948, 2954, 2960, 2966, 2972, 2978, 2984, 2990, 2996, 3002, 3008, 3014, 3020, 3026, 3032, 3038, 3044, 3050, 3056, 3062, 3068, 3074, 3080, 3086, 3092, 3098, 3104, 3110, 3116, 3122, 3128, 3134, 3140, 3146, 3152, 3158, 3164, 3170, 3176, 3182, 3188, 3194, 3200, 3206, 3212, 3218, 3224, 3230, 3236, 3242, 3248, 3254, 3260, 3266, 3272, 3278, 3284, 3290, 3296, 3302, 3308, 3314, 3320, 3326, 3332, 3338, 3344, 3350, 3356, 3362, 3368, 3374, 3380, 3386, 3392, 3398, 3404, 3410, 3416, 3422, 3428, 3434, 3440, 3446, 3452, 3458, 3464, 3470, 3476, 3482, 3488, 3494, 3500, 3506, 3512, 3518, 3524, 3530, 3536, 3542, 3548, 3554, 3560, 3566, 3572, 3578, 3584, 3590, 3596, 3602, 3608, 3614, 3620, 3626, 3632, 3638, 3644, 3650, 3656, 3662, 3668, 3674, 3680, 3686, 3692, 3698, 3704, 3710, 3716, 3722, 3728, 3734, 3740, 3746, 3752, 3758, 3764, 3770, 3776, 3782, 3788, 3794, 3800, 3806, 3812, 3818, 3824, 3830, 3836, 3842, 3848, 3854, 3860, 3866, 3872, 3878, 3884, 3890, 3896, 3902, 3908, 3914, 3920, 3926, 3932, 3938, 3944, 3950, 3956, 3962, 3968, 3974, 3980, 3986, 3992, 3998, 4004, 4010, 4016, 4022, 4028, 4034, 4040, 4046, 4052, 4058, 4064, 4070, 4076, 4082, 4088, 4094, 4100, 4106, 4112, 4118, 4124, 4130, 4136, 4142, 4148, 4154, 4160, 4166, 4172, 4178, 4184, 4190, 4196, 4202, 4208, 4214, 4220, 4226, 4232, 4238, 4244, 4250, 4256, 4262, 4268, 4274, 4280, 4286, 4292, 4298, 4304, 4310, 4316, 4322, 4328, 4334, 4340, 4346, 4352, 4358, 4364, 4370, 4376, 4382, 4388, 4394, 4400, 4406, 4412, 4418, 4424, 4430, 4436, 4442, 4448, 4454, 4460, 4466, 4472, 4478, 4484, 4490, 4496, 4502, 4508, 4514, 4520, 4526, 4532, 4538, 4544, 4550, 4556, 4562, 4568, 4574, 4580, 4586, 4592, 4598, 4604, 4610, 4616, 4622, 4628, 4634, 4640, 4646, 4652, 4658, 4664, 4670, 4676, 4682, 4688, 4694, 4700, 4706, 4712, 4718, 4724, 4730, 4736, 4742, 4748, 4754, 4760, 4766, 4772, 4778, 4784, 4790, 4796, 4802, 4808, 4814, 4820, 4826, 4832, 4838, 4844, 4850, 4856, 4862, 4868, 4874, 4880, 4886, 4892, 4898, 4904, 4910, 4916, 4922, 4928, 4934, 4940, 4946, 4952, 4958, 4964, 4970, 4976, 4982, 4988, 4994, 5000, 5006, 5012, 5018, 5024, 5030, 5036, 5042, 5048, 5054, 5060, 5066, 5072, 5078, 5084, 5090, 5096, 5102, 5108, 5114, 5120, 5126, 5132, 5138, 5144, 5150, 5156, 5162, 5168, 5174, 5180, 5186, 5192, 5198, 5204, 5210, 5216, 5222, 5228, 5234, 5240, 5246, 5252, 5258, 5264, 5270, 5276, 5282, 5288, 5294, 5300, 5306, 5312, 5318, 5324, 5330, 5336, 5342, 5348, 5354, 5360, 5366, 5372, 5378, 5384, 5390, 5396, 5402, 5408, 5414, 5420, 5426, 5432, 5438, 5444, 5450, 5456, 5462, 5468, 5474, 5480, 5486, 5492, 5498, 5504, 5510, 5516, 5522, 5528, 5534, 5540, 5546, 5552, 5558, 5564, 5570, 5576, 5582, 5588, 5594, 5600, 5606, 5612, 5618, 5624, 5630, 5636, 5642, 5648, 5654, 5660, 5666, 5672, 5678, 5684, 5690, 5696, 5702, 5708, 5714, 5720, 5726, 5732, 5738, 5744, 5750, 5756, 5762, 5768, 5774, 5780, 5786, 5792, 5798, 5804, 5810, 5816, 5822, 5828, 5834, 5840, 5846, 5852, 5858, 5864, 5870, 5876, 5882, 5888, 5894, 5900, 5906, 5912, 5918, 5924, 5930, 5936, 5942, 5948, 5954, 5960, 5966, 5972, 5978, 5984, 5990, 5996, 6002, 6008, 6014, 6020, 6026, 6032, 6038, 6044, 6050, 6056, 6062, 6068, 6074, 6080, 6086, 6092, 6098, 6104, 6110, 6116, 6122, 6128, 6134, 6140, 6146, 6152, 6158, 6164, 6170, 6176, 6182, 6188, 6194, 6200, 6206, 6212, 6218, 6224, 6230, 6236, 6242, 6248, 6254, 6260, 6266, 6272, 6278, 6284, 6290, 6296, 6302, 6308, 6314, 6320, 6326, 6332, 6338, 6344, 6350, 6356, 6362, 6368, 6374, 6380, 6386, 6392, 6398, 6404, 6410, 6416, 6422, 6428, 6434, 6440, 6446, 6452, 6458, 6464, 6470, 6476, 6482, 6488, 6494, 6500, 6506, 6512, 6518, 6524, 6530, 6536, 6542, 6548, 6554, 6560, 6566, 6572, 6578, 6584, 6590, 6596, 6602, 6608, 6614, 6620, 6626, 6632, 6638, 6644, 6650, 6656, 6662, 6668, 6674, 6680, 6686, 6692, 6698, 6704, 6710, 6716, 6722, 6728, 6734, 6740, 6746, 6752, 6758, 6764, 6770, 6776, 6782, 6788, 6794, 6800, 6806, 6812, 6818, 6824, 6830, 6836, 6842, 6848, 6854, 6860, 6866, 6872, 6878, 6884, 6890, 6896, 6902, 6908, 6914, 6920, 6926, 6932, 6938, 6944, 6950, 6956, 6962, 6968, 6974, 6980, 6986, 6992, 6998, 7004, 7010, 7016, 7022, 7028, 7034, 7040, 7046, 7052, 7058, 7064, 7070, 7076, 7082, 7088, 7094, 7100, 7106, 7112, 7118, 7124, 7130, 7136, 7142, 7148, 7154, 7160, 7166, 7172, 7178, 7184, 7190, 7196, 7202, 7208, 7214, 7220, 7226, 7232, 7238, 7244, 7250, 7256, 7262, 7268, 7274, 7280, 7286, 7292, 7298, 7304, 7310, 7316, 7322, 7328, 7334, 7340, 7346, 7352, 7358, 7364, 7370, 7376, 7382, 7388, 7394, 7400, 7406, 7412, 7418, 7424, 7430, 7436, 7442, 7448, 7454, 7460, 7466, 7472, 7478, 7484, 7490, 7496, 7502, 7508, 7514, 7520, 7526, 7532, 7538, 7544, 7550, 7556, 7562, 7568, 7574, 7580, 7586, 7592, 7598, 7604, 7610, 7616, 7622, 7628, 7634, 7640, 7646, 7652, 7658, 7664, 7670, 7676, 7682, 7688, 7694, 7700, 7706, 7712, 7718, 7724, 7730, 7736, 7742, 7748, 7754, 7760, 7766, 7772, 7778, 7784, 7790, 7796, 7802, 7808, 7814, 7820, 7826, 7832, 7838, 7844, 7850, 7856, 7862, 7868, 7874, 7880, 7886, 7892, 7898, 7904, 7910, 7916, 7922, 7928, 7934, 7940, 7946, 7952, 7958, 7964, 7970, 7976, 7982, 7988, 7994, 8000, 8006, 8012, 8018, 8024, 8030, 8036, 8042, 8048, 8054, 8060, 8066, 8072, 8078, 8084, 8090, 8096, 8102, 8108, 8114, 8120, 8126, 8132, 8138, 8144, 8150, 8156, 8162, 8168, 8174, 8180, 8186, 8192, 8198, 8204, 8210, 8216, 8222, 8228, 8234, 8240, 8246, 8252, 8258, 8264, 8270, 8276, 8282, 8288, 8294, 8300, 8306, 8312, 8318, 8324, 8330, 8336, 8342, 8348, 8354, 8360, 8366, 8372, 8378, 8384, 8390, 8396, 8402, 8408, 8414, 8420, 8426, 8432, 8438, 8444, 8450, 8456, 8462, 8468, 8474, 8480, 8486, 8492, 8498, 8504, 8510, 8516, 8522, 8528, 8534, 8540, 8546, 8552, 8558, 8564, 8570, 8576, 8582, 8588, 8594, 8600, 8606, 8612, 8618, 8624, 8630, 8636, 8642, 8648, 8654, 8660, 8666, 8672, 8678, 8684, 8690, 8696, 8702, 8708, 8714, 8720, 8726, 8732, 8738, 8744, 8750, 8756, 8762, 8768, 8774, 8780, 8786, 8792, 8798, 8804, 8810, 8816, 8822, 8828, 8834, 8840, 8846, 8852, 8858, 8864, 8870, 8876, 8882, 8888, 8894, 8900, 8906, 8912, 8918, 8924, 8930, 8936, 8942, 8948, 8954, 8960, 8966, 8972, 8978, 8984, 8990, 8996, 9002, 9008, 9014, 9020, 9026, 9032, 9038, 9044, 9050, 9056, 9062, 9068, 9074, 9080, 9086, 9092, 9098, 9104, 9110, 9116, 9122, 9128, 9134, 9140, 9146, 9152, 9158, 9164, 9170, 9176, 9182, 9188, 9194, 9200, 9206, 9212, 9218, 9224, 9230, 9236, 9242, 9248, 9254, 9260, 9266, 9272, 9278, 9284, 9290, 9296, 9302, 9308, 9314, 9320, 9326, 9332, 9338, 9344, 9350, 9356, 9362, 9368, 9374, 9380, 9386, 9392, 9398, 9404, 9410, 9416, 9422, 9428, 9434, 9440, 9446, 9452, 9458, 9464, 9470, 9476, 9482, 9488, 9494, 9500, 9506, 9512, 9518, 9524, 9530, 9536, 9542, 9548, 9554, 9560, 9566, 9572, 9578, 9584, 9590, 9596, 9602, 9608, 9614, 9620, 9626, 9632, 9638, 9644, 9650, 9656, 9662, 9668, 9674, 9680, 9686, 9692, 9698, 9704, 9710, 9716, 9722, 9728, 9734, 9740, 9746, 9752, 9758, 9764, 9770, 9776, 9782, 9788, 9794, 9800, 9806, 9812, 9818, 9824, 9830, 9836, 9842, 9848, 9854, 9860, 9866, 9872, 9878, 9884, 9890, 9896, 9902, 9908, 9914, 9920, 9926, 9932, 9938, 9944, 9950, 9956, 9962, 9968, 9974, 9980, 9986, 9992, 9998, 10004, 10010, 10016, 10022, 10028, 10034, 10040, 10046, 10052, 10058, 10064, 10070, 10076, 10082, 10088, 10094, 10100, 10106, 10112, 10118, 10124, 10130, 10136, 10142, 10148, 10154, 10160, 10166, 10172, 10178, 10184, 10190, 10196, 10202, 10208, 10214, 10220, 10226, 10232, 10238, 10244, 10250, 10256, 10262, 10268, 10274, 10280, 10286, 10292, 10298, 10304, 10310, 10316, 10322, 10328, 10334, 10340, 10346, 10352, 10358, 10364, 10370, 10376, 10382, 10388, 10394, 10400, 10406, 10412, 10418, 10424, 10430, 10436, 10442, 10448, 10454, 10460, 10466, 10472, 10478, 10484, 10490, 10496, 10502, 10508, 10514, 10520, 10526, 10532, 10538, 10544, 10550, 10556, 10562, 10568, 10574, 10580, 10586, 10592, 10598, 10604, 10610, 10616, 10622, 10628, 10634, 10640, 10646, 10652, 10658, 10664, 10670, 10676, 10682, 10688, 10694, 10700, 10706, 10712, 10718, 10724, 10730, 10736, 10742, 10748, 10754, 10760, 10766, 10772, 10778, 10784, 10790, 10796, 10802, 10808, 10814, 10820, 10826, 10832, 10838, 10844, 10850, 10856, 10862, 10868, 10874, 10880, 10886, 10892, 10898, 10904, 10910, 10916, 10922, 10928, 10934, 10940, 10946, 10952, 10958, 10964, 10970, 10976, 10982, 10988, 10994, 11000, 11006, 11012, 11018, 11024, 11030, 11036, 11042, 11048, 11054, 11060, 11066, 11072, 11078, 11084, 11090, 11096, 11102, 11108, 11114, 11120, 11126, 11132, 11138, 11144, 11150, 11156, 11162, 11168, 11174, 11180, 11186, 11192, 11198, 11204, 11210, 11216, 11222, 11228, 11234, 11240, 11246, 11252, 11258, 11264, 11270, 11276, 11282, 11288, 11294, 11300, 11306, 11312, 11318, 11324, 11330, 11336, 11342, 11348, 11354, 11360, 11366, 11372, 11378, 11384, 11390, 11396, 11402, 11408, 11414, 11420, 11426, 11432, 11438, 11444, 11450, 11456, 11462, 11468, 11474, 11480, 11486, 11492, 11498, 11504, 11510, 11516, 11522, 11528, 11534, 11540, 11546, 11552, 11558, 11564, 11570, 11576, 11582, 11588, 11594, 11600, 11606, 11612, 11618, 11624, 11630, 11636, 11642, 11648, 11654, 11660, 11666, 11672, 11678, 11684, 11690, 11696, 11702, 11708, 11714, 11720, 11726, 11732, 11738, 11744, 11750, 11756, 11762, 11768, 11774, 11780, 11786, 11792, 11798, 11804, 11810, 11816, 11822, 11828, 11834, 11840, 11846, 11852, 11858, 11864, 11870, 11876, 11882, 11888, 11894, 11900, 11906, 11912, 11918, 11924, 11930, 11936, 11942, 11948, 11954, 11960, 11966, 11972, 11978, 11984, 11990, 11996, 12002, 12008, 12014, 12020, 12026, 12032, 12038, 12044, 12050, 12056, 12062, 12068, 12074, 12080, 12086, 12092, 12098, 12104, 12110, 12116, 12122, 12128, 12134, 12140, 12146, 12152, 12158, 12164, 12170, 12176, 12182, 12188, 12194, 12200, 12206, 12212, 12218, 12224, 12230, 12236, 12242, 12248, 12254, 12260, 12266, 12272, 12278, 12284, 12290, 12296, 12302, 12308, 12314, 12320, 12326, 12332, 12338, 12344, 12350, 12356, 12362, 12368, 12374, 12380, 12386, 12392, 12398, 12404, 12410, 12416, 12422, 12428, 12434, 12440, 12446, 12452, 12458, 12464, 12470, 1247	

Form PCF 15A-210 Issue 2 March 1983

This covers both the patrol family members relating to the James Earl Ray case in the above-mentioned immigration march report. The members are as contained in the list upon Patrol Officer Filly. See also 1609/89. The European Patrol Officer is on duty today for those participants which are currently given for the purpose of this document.

1. The First 90 Days

For more details about this story, see Official Journal of the European Patent Office, No. 42/82

⑤Int. Cl. ⁹

識別記号

片内整理番号

KAM . B
PPX

8016-4 J
7038-4 J

アメリカ合衆国 オハイオ 44040 ゲイツ ミルズ, オークウッド
ドライブ 749

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.